Über

Salze und Äther von Chinonoximen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Rudolf Flade

aus **Chemnitz.**

ACAD
LIBRARY
BIBL

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1909.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und **Beckmann.**

Leipzig, den 23. Juli 1909.

Der Procancellar.

Köster.

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546813_0110

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. A. Hantzsch,

für die mir bei der Ausführung der Arbeit gegebenen Ratschläge und für das mir in reichem Maße bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

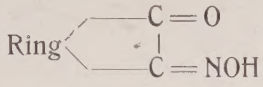
Inhaltsangabe.

Seite

Allgemeiner Teil 9
Experimenteller Teil 23
A. Darstellung der Chinonoxime, ihrer Salze und Äther . 23
I. Ortho-Chinonoxime und ihre Derivate 23
Methoxy-1.2-benzochinonoxim 23
Dimethoxy-1.2-benzochinonoxim 25
β-Naphtochinon-β-oxim 28
β-Naphtochinon-α-oxim 29
Phenanthrenchinonoxim 31
II. Para-Chinonoxime und ihre Derivate 33
Stereoisomere Chlortoluchinonoxime 33
Anthrachinonoxim 35
B. Optischer Vergleich der Chinonoxime mit ihren Äthern und Salzen 36
C. Optischer Vergleich der stereoisomeren Chlortoluchinonoxime mit ihren stereoisomeren Salzen 44
Nachweis ihrer optischen Identität 44

Allgemeiner Teil.

Bekanntlich liefern ringförmige Oximidoketone von der Form



wie Violursäure,[1]) Oximidodiketohydrinden[2]) und Oximidooxazolone[3]) mit farblosen Metallen (Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Silber, Thallium, Blei, Zink usw.) Salze von sehr verschiedenen, bisweilen sogar von allen Farben: die betreffenden Salze sind polychrom oder sogar pantochrom. Sie treten auch bisweilen in verschiedenfarbigen „Modifikationen" auf, sind also bisweilen „variochrom".

Die meisten dieser Salze sind gelb, rot und blau; die übrigen Farben erscheinen als deren Mischfarben. Dementsprechend werden die gelben, roten und blauen Salze als die drei verschiedenen Grundformen und die gemischtfarbigen Salze als Mischsalze (gemischte oder feste Lösungen) von zwei oder drei dieser Grundformen angesehen.

Die Konstitution der gelben, roten und blauen Salze steht noch nicht fest; sicher ist nur, daß sie sämtlich monomolekular, also nicht polymer, sondern isomer sind.

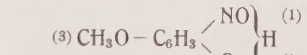
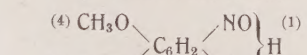
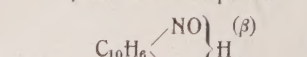
---

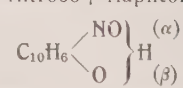
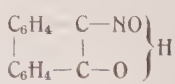
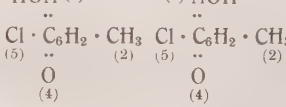
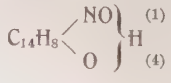
[1]) A. Hantzsch und P. C. C. Isherwood, Berl. Ber. **42**, 986 (1909); A. Hantzsch und B. Issaias, Berl. Ber. **42**, 1000 (1909).

[2]) A. Hantzsch, Berl. Ber. **42**, 967 (1909).

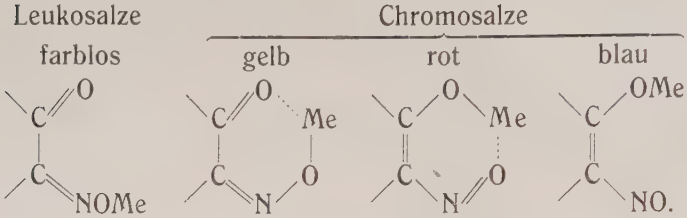
[3]) A. Hantzsch und W. Kemmerich, Berl. Ber. **42**, 1007 (1909).

Tabelle I.

Ortho-Chinonoxime	Acetyl-Äther	Methyl-Äther	Oxim	Li-Salz	Na-Salz	K-Salz	Rb-Salz	Cs-Salz	Ag-Salz	Lösungen der Alkalisalze in Alkohol u. Py, der Ag-Salze in Py
3-Methoxy-1,2-Benzochinonoxim. (Nitrosoresorcinmonomethyläther.) 	orange-gelb	orange-gelb	aus Alkohol gelb; aus Benzol grün	—	braun	braun-grün; saures Salz gelb-orange	grün	dunkel-grün	braun	braun
4,5-Dimethoxy-1,2-benzochinonoxim. 	—	gelb	gelb	hellgrün; violetter Obe. fl.-Schimmer + H_2O rot	grün; violetter Oberfl.-Schimmer	grün; violetter Oberfl.-Schimmer	grün; violetter Oberfl.-Schimmer	dunkel-grün, + H_2O braun	braun	Alkalisalze in Alk. + Py unlöslich, Ag-Salz in Py grün
β-Naphtochinon-β-Oxim. β-Nitroso-α-Naphtol. 	—	grün-gelb	braun-gelb	—	braun-rot	braun	braun	grün-lich braun	braun-rot	braun

β-Naphtochinon-α-Oxim. α-Nitroso-β-Naphtol. 	—	braun-gelb	gelb-braun	dunkel-grün	grün	grün	grün	hell-grün; saures Salz gelb	braun; saures Salz grün	grün
Phenanthrenchinonoxim. 	—	gelb	gelb	grün	grün; saures Salz gelb	grün; saures Salz gelb	braun-grün	grün-braun; saures Salz gelb	grau-grün; saures Salz braun	grün
Para-Chinonoxime										
Stereoisomere Chlortoluchinonoxime.  schwerer lösliches Oxim	braun-gelb	braun-gelb	gelblich	—	hell-grün	grün	grün	dunkel-grün	braun	grün
leichter lösliches Oxim	hell-gelb	gelb	fast farblos	—	hell-grün	grün	grün	dunkel-grün	braun	grün
Anthrachinonoxim. 	—	—	farblos	—	saures Salz gelb-braun	saures Salz gelb-braun	saures Salz gelb-braun	saures Salz braun-gelb	—	—

Am einfachsten ist diese Isomerie im Sinne der folgenden Formeln zu deuten:



Danach erscheinen die beiden äußersten Glieder als Strukturisomere; nämlich die (nur ausnahmsweise auftretenden) farblosen „Leukosalze“ als echte Salze der unveränderten farblosen Oximidoketone und die blauen Salze als Nitrosophenolsalze, da ihre Absorptionsspektren durchaus an die der blauen aliphatischen Nitrosokörper erinnern. Die Verbindungsglieder, die gelben und roten Salze, erscheinen danach als „Nebenvalenz-Isomere“, in denen das Metall mit dem Sauerstoff durch Betätigung von Nebenvalenzen nach Werner[1]) und Tschugaeff[2]) einen Ring bildet; die gelben Salze sind danach den farblosen Oximidoketonsalzen, die roten Salze den blauen Nitrosophenolsalzen näher verwandt.

Zu den ringförmigen Oximidoketonen stehen die Chinonoxime in naher Beziehung. Daher sind die Ortho- und Para-Chinonoxime der Benzol-, Naphtalin-, Phenanthren- und Anthracenreihe, sowie auch ein Paar stereoisomere Syn- und Anti-Oxime, deren Äther und Salze mit farblosen Metallen auf ihre Farbe und Lichtabsorption genau untersucht worden.

Die Tabelle I gibt eine Übersicht über die Farbe der von mir untersuchten, z. T. bereits bekannten Derivate;

---

[1]) Ann. Chem. **322,** 261 (1902); Berl. Ber. **41,** 1062, 2383 (1908).
[2]) J. pr. Chem. [2] **75,** 153; **76,** 88.

die Tabelle II enthält die übrigen von mir nicht nachgeprüften Literatur-Angaben.

Die Farbe bezieht sich auf die gepulverten Salze, bzw. auf deren „Strich“, da einige Salze bisweilen violette bis blaue Oberflächenfarben zeigen, die beim Pulverisieren oder Aufstreichen auf die Tonplatte verschwinden.

Ferner sind alle bisher als Nitrosokörper bezeichneten Verbindungen der Einheitlichkeit wegen Oxime genannt worden; also:

Nitrosoresorcinmonomethyläther = 3 Methoxy-1.2-Benzochinonoxim,

α-Nitroso-β-naphtol = β-Naphtochinon-α-oxim,

β-Nitroso-α-naphtol = β-Naphtochinon-β-oxim.

Tabelle II.

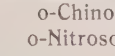
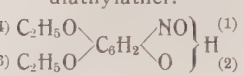
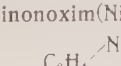
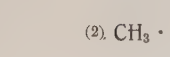
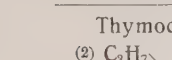
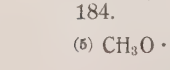
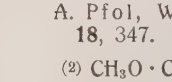
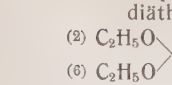
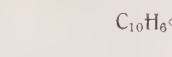
Ortho-Chinonoxime	Oxim	Na-Salz	K-Salz	Ag-Salz	Verschiedenes
o-Chinonoxim. o-Nitrosophenol.  A. v. Baeyer u. E. Knorr, Berl. Ber. **35**, 3024.	—	dunkelrot mit grünem Reflex	—	dunkelblau	—
3,4-Diäthoxy-o-benzochinonoxim. Nitrosophloroglucindiäthyläther.  Moldauer, Wien. Monatsh. **17**, 642; **18**, 347.	rot; Oximäther braunrot	—	grasgrün	braunrot	—
Para-Chinonoxime					
Chinonoxim (Nitrosophenol)  Farmer und Hantzsch, Berl. Ber. **32**, 3101. Dr. Alexandroff.	gelblichweiß	hellbraun + H_2O rot	hellbraun + H_2O grün	—	Lösung der Na- u. K-Salze in Alkohol braunrot, in Aceton grün

Tabelle II (Fortsetzung).

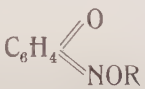
Para-Chinonoxime	Oxim	Na-Salz	K-Salz	Ag-Salz	Verschiedenes
Toluchinonoxim.  Isherwood, Diss., Würzburg 1901. Farmer und Hantzsch, Berl. Ber. **32**, 3108.	grünlichgelb	grün + H_2O hellbraun + C_2H_6O dunkelrot	ebenso wie Na-Salz	—	—
Thymochinonoxim.  H. Goldschmidt und H. Schmid, Berl. Ber. **17**, 2066.	gelblich	—	—	braun	—
Methoxy-1,4-Benzochinonoxim. Nitrosoguajacol. H. Rupe, Berl. Ber. **30**, 2444.	weißgelb	dunkelgrün	—	—	—
Th. Best, Ann. Chem. **255**, 184. 	weißgelb	rot u. hellgrün	rot u. hellgrün	—	—
A. Pfol, Wien. Monatsh. **18**, 347. 	weißgelb	—	purpurrot	Kein Silbersalz	K-Salz in Alkohol unlöslich
2,6-Diäthoxy-1,4-Benzochinonoxim. Nitrosophloroglucindiäthyläther. 	hellgelb, Oximäther hellgelb	—	blauviolett	grün	Oxim unlöslich in Äther
Chlorchinonoxim. J. L. Bridge und Nef, Ann. Chem. **277**, 79. F. Kehrmann, Ann. Chem. **279**, 27.	gelb	grün	grün	rotbraun	—
α-Naphtochinonoxim.  J. Meisenheimer, Ann. Chem. **355**, 301.	hellgelb, Oximäther gelb, Nitrosäther grün	—	—	—	Salze sind unbeständig

Wie die Tabellen zeigen, sind die freien Chinonoxime meist gelb, und zwar die Orthoverbindungen stets intensiver gelb als die Paraverbindungen, welch letztere meist nur hellgelb, gelblich weiß und bisweilen sogar fast farblos sind.

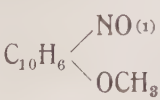
Die Para-Chinonoxime sind auch schwächere Säuren, als die Ortho-Chinonoxime. Die Stärke der ersteren nimmt vom Para-Benzochinonoxim bis zum Para-Anthrachinonoxim ab; denn die Salze des Benzochinonoxims sind noch neutral und ziemlich beständig, die des α-Naphthochinonoxims recht unbeständig und die des Anthrachinonoxims existieren überhaupt nur noch als saure Salze.

Neue isomere Chinonoxime wurden nicht beobachtet, sodaß also die grüne Modifikation des 3Methoxy-1.2-benzochinonoxims den einzigen Repräsentanten der grünen Reihe darstellt.

Auch die Alkyl- und Acetylester der Chinonoxime



besitzen meist dieselbe oder wenigstens sehr ähnliche Farbe wie die zugehörigen freien Oxime. Grüne Ester, sowie grüne Esterlösungen treten bei der Alkylierung nicht auf. Doch können die strukturisomeren grünen Ester als echte Nitrosophenoläther bisweilen auf andere Weise[1]) erhalten werden, so z. B. der grüne Nitrosonaphtolmethyläther



Nur sind dieselben bekanntlich mehr oder minder zu den farblosen Bi-Nitroso-Verbindungen polymerisiert.

---

[1]) Berl. Ber. **35,** 3035 (1902).

Die zahlreichen Salze aller untersuchten Chinonoxime mit farblosen Metallen zeigen nur zwei Hauptfarben: braunrot und grün; außerdem noch die möglichen Mischfarben zwischen braun und grün. Eine Ausnahme scheinen nur die Salze des Ortho-Benzochinonoxims zu bilden, da das Natriumsalz als rein rot, das Silbersalz als blau angeführt ist.

Isomere braune und grüne Salze ein und desselben Chinonoxims wurden nicht aufgefunden; wohl aber ändert bisweilen ein Salz durch Bindung von Wasser oder Alkohol seine Farbe; so wird z. B. das hellgrüne Lithiumsalz des Dimethoxy-ortho-benzochinonoxims durch Wasseraufnahme rot und das dunkelgrüne Cäsiumsalz desselben Oxims durch Wasseraufnahme braun. Ferner wird das hellbraune Natriumsalz des Para-Chinonoxims durch Wasseraufnahme rot, das hellbraune Kaliumsalz hingegen grün.

Die beiden stereoisomeren Chlortoluchinonoxime liefern, wie bereits Kehrmann[1]) konstatiert hat, auch stereoisomere Salze, welche gleiche Farbe im festen Zustande besitzen und, was höchst auffallend ist, in Lösung optisch sogar völlig übereinstimmen, obgleich aus jeder derartigen Salzlösung das ursprüngliche Oxim regeneriert wird.

Einfluß der Kationen (Metalle) auf die Farbe der Salze.

Mit steigendem Atomgewicht der Alkalimetalle ändert sich die Farbe der Salze ein und desselben Chinonoxims fast kontinuierlich; sie wird regelmäßig vertieft oder regelmäßig aufgehellt, oder zeigt regelmäßige Übergänge zwischen grün und braunrot.

---

[1]) Ann. Chem. **303,** 14 (1898).

Als Beispiele seien folgende angeführt:

Salze aus 3-Methoxy-1.2-Benzochinonoxim.

Salze	Li	Na	K	Rb	Cs
Farben	—	braun	braun-grün	grün	dunkel-grün

Salze aus β-Naphtochinon-α-Oxim.

Salze	Li	Na	K	Rb	Cs
Farben	dunkel-grün	grün	grün	heller grün	hellgrün

Salze aus Phenanthrenchinonoxim.

Salze	Li	Na	K	Rb	Cs
Farben	hellgrün	grün	grün	braun-grün	grün-braun

Die Silbersalze fast aller Chinonoxime sind braun.

Der Einfluß der Anionen auf die Farbe der Salze ist ebenfalls nicht regelmäßig; auffallend ist z. B., daß das β-Naphtochinon-β-Oxim nur braune und das isomere β-Naphtochinon-α-Oxim nur grüne Alkalisalze bildet.

Einfluß der Addition von Wasser und Alkohol auf die Farbe der Salze.

Wasser und Alkohol wird nur von wenigen Salzen der Chinonoxime addiert, wie aus den Tabellen ersicht-

lich; dabei wird die Farbe häufig, aber auch nicht regelmäßig verändert.

Einfluß des Lösungsmittels auf die Farbe der Salze.

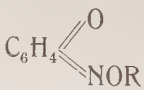
Konzentrierte wässrige Lösungen der Alkalisalze sind braunrot bis gelbbraun, also häufig merklich verschieden; verdünnte Lösungen sind sämtlich bräunlich gelb. Beim Erwärmen werden sie deutlich grünstichig und beim Erkalten wieder bräunlich gelb.

Alkohol- und Pyridinlösungen der Alkalisalze besitzen, soweit untersucht, dieselbe Farbe, und zwar sind sie entweder braun oder grün, wie aus den Tabellen ersichtlich. Bestimmte Regeln haben sich aber auch darüber noch nicht aufstellen lassen.

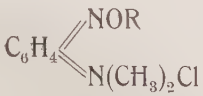
Die Silbersalze lösen sich in Pyridin ebenfalls entweder braun oder grün, und zwar immer mit derselben Farbe, mit der sich die zugehörigen Alkalisalze in Alkohol und Pyridin lösen.

Zur Konstitution der Chinonoxime, ihrer Ester und Salze.

Auf Grund der bekannten Tatsache, daß die strukturell unveränderlichen Alkyl- und Arylester der echten Chinonoxime,

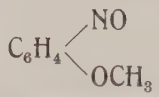


sowie übrigens auch die analogen Säurechlorid-Additionsprodukte von Nitrosodimethylanilin[1])



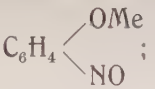
[1]) Lloyd, Inaug.-Diss., Würzburg 1903.

gelb sind, kann man wohl die gelbe Farbe als typisch für den Chinonoximtypus ansehen. Ebenso wird man wegen der grünen Farbe der isomeren Nitrosoester, der Nitrosoanisole

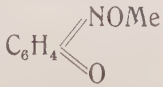


die grüne Farbe dem Nitrosotypus zuerkennen. Somit werden auch die grünen Salze Nitrosophenolderivate sein, wie dies von F. Henrich[1]) bereits für die von ihm entdeckte grüne Modifikation des Nitrosoresorcinmonomethyläthers angenommen worden ist.

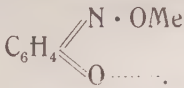
Die grünen Salze erscheinen also als Nitrosophenolsalze,



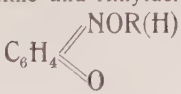
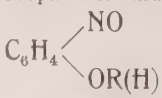
die konstitutiv ganz unveränderten Oximsalze



sollten eigentlich gelb sein; da sie aber stets braun sind, so wird diese auxochrome Wirkung des Metalles wohl darauf zurückgeführt werden können, daß letzteres mit einer „Nebenvalenz“ an den Karbonylsauerstoff gebunden ist:

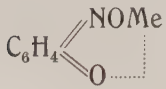


Man wird also die Derivate der Chinonoxime und Nitrosophenole so einzuteilen haben:

Chinonoximreihe	Nitrosophenolreihe
Freie Oxime und Alkylderivate.	Freie Nitrosophenole und Anisole.
	
gelb.	grün.

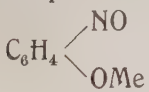
[1]) Berl. Ber. **35**, 1475 (1901).

Chinonoximsalze



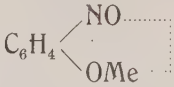
braun.

Nitrosophenolsalze

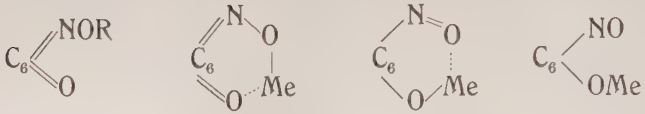


grün.

Möglicherweise sind die mischfarbigen braungrünen Salze als Bindungsglieder zwischen braunen und grünen Salzen, also als Nitrosophenolsalze mit Nebenvalenz folgendermaßen zu formulieren:



Man hätte danach folgende kontinuierlichen Übergänge:



gelb. braun. braungrün. grün.

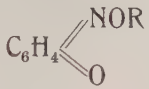
Die Lösungen der Salze folgen dem Beerschen Gesetze nur bei Anwesenheit überschüssigen Alkalis; das bedeutet, daß sie in rein wässeriger Lösung merklich hydrolysiert werden und daß das hierbei gebildete Chinonoxim optisch und somit auch konstitutiv von seinem Ion etwas verschieden ist.

In den Lösungen der Chinonoxime und ihrer Salze sind im allgemeinen Gleichgewichte beider Typen vorhanden:

In den stets gelben alkoholischen Lösungen der freien Chinonoxime ist das Gleichgewicht weitgehend zugunsten der Chinonoximform verschoben und nur in den grünen Lösungen der indifferenten Medien wie Benzol

und Chloroform ein erheblicher Anteil der Nitrosoverbindung vorhanden.

So sind auch die Absorptionsspektren der freien Oxime, ihrer Methyläther und ihrer Salze in Lösung einander meist (s. Tafel I, IV und V) sehr ähnlich, was also zeigt, daß nicht nur die freien Oxime, sondern auch ihre Salze überwiegend dem Chinonoximtypus entsprechen, der in Form der Alkylderivate

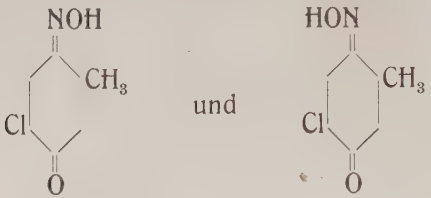


konstitutiv unveränderlich fixiert ist. Aber auch die für das Auge ziemlich verschiedenfarbigen Lösungen der Salze der isomeren β-Naphtochinonoxime, z. B. die braunen Lösungen der Alkalisalze des β-Naphtochinon-β-oxims und die grünen Lösungen der Salze des β-Naphtochinon-α-oxims (Tafel II) sind optisch einander sehr ähnlich und zeigen im allgemeinen die typischen Absorptionskurven der Chinonoxime, sodaß selbst in den grün erscheinenden Lösungen doch das Gleichgewicht nicht sehr weit nach der Seite der Nitrosophenolsalze hin verschoben sein kann.

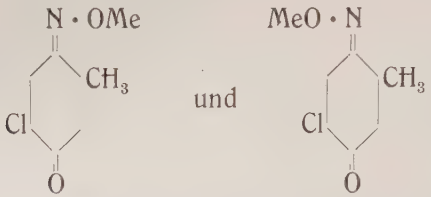
Am merkwürdigsten ist die Salzbildung der beiden stereoisomeren Chlortoluchinonoxime. Jedes der zwei Stereoisomeren bildet zwei gesonderte Reihen — braune und grüne Salze, die natürlich stereoisomer sind und auch in Lösung stereoisomer bleiben, weil aus jeder Reihe das ursprüngliche stereoisomere Oxim beim Ansäuern regeneriert wird. Diese Lösungen der stereoisomeren Oxime und ihrer Salze sind aber optisch nicht nur zufolge der Identität der Absorptionskurven, sondern auch der Molekularextinktionen völlig identisch.

Die Tatsache, daß Syn- und Anti-Chinonoxime zwei optisch identische, stereoisomere Salzlösungen

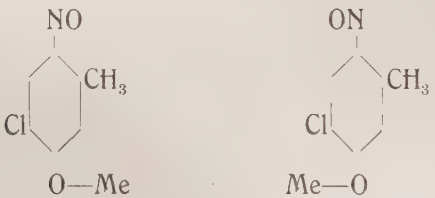
bilden, ist ebenso merkwürdig, als schwierig zu erklären. Denn wenn auch jedes der beiden Oxime:



zwei gleich konfigurierte braunrote Salze vom Chinonoximtypus bilden wird:



so sollten doch, wenn die grünen Salze als Nitrosophenolsalze angesehen werden, auch zwei stereoisomere Nitrosophenolsalze existieren:



eine Annahme, die zu ziemlich weittragenden Konsequenzen führen würde.

Eine genügende Erklärung dieser merkwürdigen Tatsache kann also noch nicht gegeben werden. Man muß sich vorläufig damit begnügen, diese Isomerie in die neuerdings in größerer Zahl entdeckten neuen „Chromoisomerien“ einzureihen, die ebenfalls bisher nur teilweise erklärt werden können.

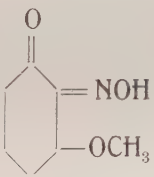
Experimenteller Teil.

A. Darstellung der Chinonoxime, ihrer Salze und Äther.

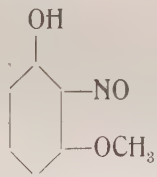
I. Ortho-Chinonoxime und ihre Derivate.

3-Methoxy-1.2-Benzochinonoxim.
Nitrosoresorcinmonomethyläther.

Die beiden Isomeren, das gelbe 3-Methoxy-1.2-Benzochinonoxim und der grüne Nitrosoresorcinmonomethyläther



gelb.



grün.

wurden nach Ferd. Henrich und O. Rhodius[1]) durch Nitrosierung des Nitrosoresorcinmonomethylesters dargestellt. Aus Alkohol kristallisiert das gelbe Oxim, aus Benzol der grüne Nitrosokörper, welcher sich beim Erhitzen auf 128—130° in das gelbe Oxim umlagert.

Das Natriumsalz wird aus der alkoholischen Lösung des Oxims nach Zusatz von Natriumäthylat durch Äther in braunen Kristallen ausgefällt:

[1]) Berl. Ber. **35**, 1475 (1902).

Analyse: 0,0972 g Sbst.: 0,0402 g Na_2SO_4.
$C_7H_6O_3NNa$: Ber. Na 13,14
Gef. Na 13,39.

Das saure Kaliumsalz kristallisiert aus der alkoholischen Lösung des Oxims durch die $^1/_2$ Mol. entsprechende Kaliummenge gelborange; durch überschüssiges Kaliumäthylat verwandelt es sich sofort in das braungrüne neutrale Kaliumsalz:

Analyse: 0,1105 g Sbst.: 0,0502 g K_2SO_4.
$C_7H_6O_3NK$: Ber. K 20,44
Gef. K 20,39.

Das Rubidiumsalz kristallisiert aus der alkoholischen Lösung des Oxims nach Zusatz einer konzentrierten wässrigen Rubidiumhydratlösung in grünen Blättchen aus.

Analyse: 0,0488 g Sbst.: 0,0274 g Rb_2SO_4.
$C_7H_6O_3NRb$: Ber. Rb 36,00
Gef. Rb 35,96.

Das Cäsiumsalz, analog wie das Rubidiumsalz mit Cäsiumhydrat dargestellt, kristallisiert in dunkelgrünen glänzenden Blättchen.

Analyse: 0,1044 g Sbst.: 0,0655 g Cs_2SO_4.
$C_7H_6O_3NCs$: Ber. Cs 46,67
Gef. Cs 46,70.

Sämtliche Alkalisalze lösen sich in Alkohol und Pyridin mit brauner Farbe auf.

Das Silbersalz fällt aus den Lösungen der Alkalisalze durch Silbernitrat als rotflockiger Niederschlag aus, welcher getrocknet braune Farbe besitzt.

Analyse: 0,1719 g Sbst.: 0,0952 g AgCl.
$C_7H_6O_3NAg$: Ber. Ag 41,6
Gef. Ag 41,7.

Die Lösung des Silbersalzes in Pyridin ist ebenfalls braun.

Der Methyläther wurde aus dem Silbersalz durch Behandlung mit Jodmethyl in ätherischer Verdünnung in der Kälte erhalten; er kristallisiert aus Ligroin in orangegelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 109—110°.

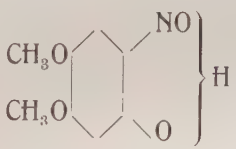
Analyse: 0,1317 g Sbst.: 10,0 ccm N (13,9°, 734 mm).

$C_8H_9O_3N$: Ber. N 8,4
Gef. N 8,6.

Der Acetyläther wurde aus dem freien Oxim mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, analog der Acetylierung des Chlorchinonoxims nach F. Kehrmann und H. Grab[1]) dargestellt. Das dunkle Rohprodukt kristallisiert aus Benzol in orangegelben Nadeln vom Schmelzpunkt 127°.

Beide Äther lösen sich in allen Lösungsmitteln mit gelber Farbe.

4.5-Dimethoxy-1.2-Benzochinonoxim



wurde nach R. Fabinyi und F. Széki[2]) dargestellt. Das als Ausgangsmaterial verwandte Asaron wurde mir von der Firma Schimmel & Co. freundlichst überlassen. Das Oxim wird hierbei allerdings zuerst wie beschrieben rubinrot erhalten, scheidet sich aber aus seinen grünen Salzen beim Ansäuern stets gelb ab. Die rote Farbe rührt jedenfalls nur von einer Verunreinigung her, denn das rote Oxim verliert beim wiederholten Kochen in

[1]) Ann. Chem **279**, 30 (1894).
[2]) Berl. Ber. **39**, 3682 (1906).

alkalischer Lösung mit Tierkohle und darauffolgender Zersetzung mit Säure nach und nach die rote Farbe und wird schließlich rein gelb. Das Oxim besitzt keinen Schmelzpunkt, ist so gut wie unlöslich in allen bekannten Lösungsmitteln und läßt sich nur aus siedendem Nitrobenzol umkristallisieren. Diese abnorme Schwerlöslichkeit dürfte vielleicht auf Polymerisation zurückzuführen sein.

Mit der berechneten Menge Lithiumhydroxyd in wässriger Lösung digeriert bildet das Oxim ein rotes Lithiumsalz mit 2 Mol. H_2O, welches beim Erhitzen in das anscheinend violette wasserfreie Lithiumsalz übergeht. Dieses gibt aber einen hellgrünen Strich und ist demnach grün. Daß die violette Farbe nur Oberflächenreflex ist, konnte bei dem noch zu besprechenden, größere Kristalle bildenden, violetten Natrium- und Kaliumsalz zweifellos nachgewiesen werden, da diese unter dem Mikroskop im durchscheinenden Licht deutlich grün sind. Wir haben es hier demnach mit derselben Erscheinung zu tun, wie beim Nitrosomonomethylanilin, welches bekanntermaßen anscheinend in blauen Kristallen kristallisiert, die ein grünes Pulver geben.

Analyse: 0,2492 g Sbst. verloren bei 110° 0,0392 g H_2O

$C_8H_8O_4NLi \cdot 2H_2O$: Ber. $2H_2O$ 16,0
Gef. $2H_2O$ 15,7.

0,1000 g Sbst: 0,0295 g Li_2SO_4

$C_8H_8O_4NLi$: Ber. Li 3,70
Gef. Li 3,75.

Das Natriumsalz wurde bereits von Fabinyi und Széki (l. c.) durch Lösen des Oxims in Natronlauge und Ausfällen mil Alkokol in anscheinend violetten Kristallen erhalten, die aber ein grünes Pulver geben.

Analyse: 0,0900 g Sbst.: 0,0317 g Na_2SO_4

$C_8H_8O_4NNa$: Ber. Na 11,22

Gef. Na 11,41.

Das Kaliumsalz bildet, analog dem Natriumsalz dargestellt, auch scheinbar blauviolette Kristalle, die aber einen grünen Strich geben.

Analyse: 0,0940 g Sbst.: 0,0363 g K_2SO_4

$C_8H_8O_4NK$: Ber. K 17,65

Gef. K 17,30.

Das Rubidiumsalz ist den anderen Salzen ganz ähnlich. Dagegen bildet das Oxim mit Cäsiumhydrat zuerst ein braunes wasserhaltiges Cäsiumsalz, welches erst beim Erhitzen in das dunkelgrüne wasserfreie Salz übergeht.

Die Alkalisalze sind sämtlich in Wasser sehr leicht, aber in Alkohol und Pyridin nicht löslich.

Aus den Lösungen der Alkalisalze fällt Silbernitrat ein flockiges grünliches Silbersalz. Das getrocknete Salz ist ein braunes Pulver, welches sich mit grüner Farbe in Pyridin löst.

Analyse; 0,1000 g Sbst.: 0,0495 g AgCl

$C_8H_8O_4NAg$: Ber. Ag 37,24

Gef. Ag 37,25.

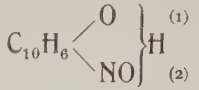
Der Methyläther, welcher aus dem Silbersalz durch Jodmethyl in ätherischer Verdünnung erhalten wird, bildet, aus Ligroin umkristallisiert, gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 180° und in allen Medien gelbe Lösungen.

Analyse: 0,1216 g Sbst.: 7,1 ccm N (15,5°, 766 mm)

$C_9H_{11}O_4N$: Ber. N 7,1

Gef. N 6,9.

β-Naphtochinon-β-oxim (β-Nitroso-α-naphtol).



wurde nach F. Reverdin und Ch. de la Harpe[1]) durch Nitrosierung von α-Oxynaphtoësäure in saurer Lösung mit Natriumnitrit erhalten. Aus Benzol kristallisiert es in gelben bis gelbgrünen Nadeln, aus seinen Salzen gefällt, besitzt es braungelbe Farbe.

Das braunrote Natriumsalz ist schon von F. Fuchs[2]) beschrieben worden.

Das Kaliumsalz fällt aus der alkoholischen Lösung des Oxims durch Kaliumäthylat in seideglänzenden braunen Nädelchen aus.

Analyse: 0,0955 g Sbst.: 0,0394 g K_2SO_4

$C_{10}H_6O_2NK$: Ber. K 18,5
Gef. K 18,5.

Das Rubidiumsalz erhält man analog dem Kaliumsalz mit Rubidiumhydratlösung in glänzenden braunen Nädelchen.

Analyse: 0,1030 g Sbst.: 0,0529 g Rb_2SO_4

$C_{10}H_6O_2NRb$: Ber. Rb 33,2
Gef. Rb 32,9.

Das Cäsiumsalz fällt durch Cäsiumhydrat aus der alkoholischen Oximlösung in grünlichbraunen Kriställchen aus.

Die Alkohol- und Pyridinlösungen der Alkalisalze sind braun.

Das Silbersalz, welches aus den Alkalisalzen durch Silbernitrat rotflockig ausfällt, besitzt nach dem Trocknen braunrote Farbe.

[1]) Berl. Ber. **26**, 1280 (1893).
[2]) Berl. Ber. **8**, 626 (1875).

Methyl- und Äthyläther sind schon von F. Fuchs (l. c.) in grüngelben Nadeln erhalten worden. Die von mir untersuchten Lösungen des Methylesters in den verschiedensten Lösungsmitteln waren stets gelb.

β-Naphtochinon-α-oxim-(α-Nitroso-β-Naphtol).

$$C_{10}H_6\begin{matrix}—NO\\—O\end{matrix}\Big\rangle H\ {}^{(1)}_{(2)}$$

wurde nach M. Ilinsky[1]) dargestellt; es besitzt gelbbraune Farbe.

Das Lithiumsalz scheidet sich aus der Lösung des Oxims in kochender wässriger Lithiumhydratlösung beim Erkalten in dunkelgrünen Kriställchen aus.

0,1498 g Sbst: 0,0427 g Li_2SO_4

$C_{10}H_6O_2NLi$: Ber. Li 3,9
Gef. Li 3,6.

Beim analogen Behandeln des Oxims mit kochender überschüssiger Natronlauge erhält man das Natriumsalz in glänzenden grünen Blättchen.

Analyse: 0,1521 g Sbst.: 0,0550 g Na_2SO_4.

$C_{10}H_6O_2NNa$: Ber. Na 11,8
Gef. Na 11,7.

Das Kaliumsalz wird wie das Natriumsalz in glänzenden grünen Blättchen gewonnen.

Analyse: 0,1335 g Sbst.: 0,0549 g K_2SO_4.

$C_{10}H_6O_2NK$: Ber. K 18,5
Gef. K 18,4.

Aus der alkoholischen Lösung des Oxims fällt Rubidiumhydrat das grüne Rubidiumsalz ebenfalls in glänzenden Blättchen.

---

[1]) Berl. Ber. **17**, 2584 (1884).

Analyse: 0,1146 g Sbst.: 0,0595 g Rb_2SO_4

$C_{10}H_6O_2NRb$.: Ber. Rb 33,20
Gef. Rb 33,25.

Das gelbe saure Cäsiumsalz kristallisiert aus der alkoholischen Lösung des Oxims mit der $^1/_2$ Mol. Cäsium entsprechenden Cäsiumhydratmenge in prächtig seidenglänzenden, verfilzten Nädelchen.

Analyse: 0,1136 g Sbst.: 0,0425 g Cs_2SO_4

$C_{10}H_7O_2N \cdot C_{10}H_6O_2NCs$: Ber. Cs 27,8
Gef. Cs 27,5.

Durch überschüssiges Cäsiumhydrat verwandelt es sich in das neutrale hellgrüne Cäsiumsalz.

Analyse: 0,1032 g. Sbst.: 0,0615 g Cs_2SO_4

$C_{10}H_6O_2NCs$: Ber. Cs 43,6
Gef. Cs 43,8.

Die Alkohol- und Pyridinlösungen der Alkalisalze sind sämtlich grün.

Aus den alkoholischen Lösungen der Alkalisalze fällt Silbernitrat zuerst ein grünes saures Silbersalz.

Analyse: 0,2719 g Sbst.: 0,0810 g AgCl.

$C_{10}H_7O_2N \cdot C_{10}H_6O_2NAg$: Ber. Ag 23,5
Gef. Ag. 22,1.

Durch überschüssiges Silbernitrat geht es in das braune neutrale Silbersalz über.

Analyse: 0,2322 g Sbst.: 0,1156 g AgCl.

$C_{10}H_6O_2NAg$: Ber. Ag 38,6
Gef. Ag 37,5.

Die Silbersalze lösen sich in Pyridin mit grüner Farbe auf; beim Verdunsten kristallisiert ein grünes Pyridin-Silbersalz $C_{10}H_6O_2N \cdot AgPy$.

Analyse: 0,2480 g Sbst. verloren 0,0500 g C_5H_5N

$C_{10}H_6O_2NAg \cdot C_5H_5N$: Ber. C_5H_5N 22,0

Gef. C_5H_5N 20,2.

Das neutrale Silbersalz bildet ferner beim Digerieren mit einer alkoholischen Lösung von Tetramethylammoniumjodid ein Silbertetramethylammoniumdoppelsalz, welches, nachdem vom Jodsilber abfiltriert worden ist, durch Äther als grüner Niederschlag ausfällt; durch Wasser wird es zersetzt, indem sich das reine Silbersalz abscheidet.

Analyse: 0,0824 g Sbst.: 0,0151 g Silbersalz.

$(C_{10}H_6O_2N)_2AgN(CH_3)_4$: Ber. $C_{10}H_6O_2NAg$ 20,50

Gef. $C_{10}H_6O_2NAg$ 18,33.

Der Methyläther wurde bereits von Ilinski (l. c.) dargestellt; er bildet braungelbe Blättchen, welche mit den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur gelbe Lösungen geben.

Den isomeren grünen Nitrosoäther aus β-Naphtoläther analog der Oxydation von Anisidin zu Nitrosoanisol[1]) vermittels Caroscher Säure darzustellen, ist nicht gelungen.

Phenanthrenchinonoxim.

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_4-C-O \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_4-C-NO \end{array}\right\} H$$

wurde nach Goldschmidt[2]) dargestellt und ist im reinsten Zustande, durch Zersetzung seiner Salze gewonnen, gelb.

Das Lithiumsalz bildet sich aus dem Oxim beim Kochen mit überschüssigem Lithiumhydrat in wässriger Lösung; es scheidet sich beim Erkalten in grünen

[1]) v. Baeyer, Berl. Ber. **35**, 3035 (1897).

[2]) Berl. Ber. **16**, 2178 (1883).

Blättchen aus. Mit Lithiumkarbonat erhält man das von Julius Schmidt[1]) schon durch Einwirkung von Natriumkarbonat dargestellte rote dimolekulare Phenanthrenchinonoxim.

Ein gelbes saures und ein grünes neutrales Natriumsalz sind schon von A. Barth[2]) dargestellt worden. Das saure Salz fällt aus der alkoholischen Lösung des Oxims durch Natriumäthylat aus; das neutrale Salz wird ebenso wie das Lithiumsalz durch überschüssiges Natriumhydrat aus wässriger Lösung erhalten.

Analog den Natriumsalzen hat A. Barth ein gelbes saures Kaliumsalz und ein grünes neutrales Kaliumsalz dargestellt.

Das Rubidiumsalz wird aus der alkoholischen Lösung des Oxims durch überschüssiges Rubidiumhydrat in braungrünen Kriställchen gefällt.

Analyse: 0,1024 g Sbst.: 0,0443 g Rb_2SO_4
$C_{14}H_8O_2NRb$: Ber. Rb 27,8
Gef. Rb 27,6.

Cäsiumkarbonat fällt aus der alkoholischen Lösung des Oxims das gelbe saure Cäsiumsalz; Cäsiumhydrat dagegen das grünbraune neutrale Salz.

Analyse des gelben sauren Salzes:
0,1182 g Sbst.: 0,0375 g Cs_2SO_4
$C_{14}H_9O_2N \cdot C_{14}H_8O_2 \cdot N \cdot Cs$: Ber. Cs 23,3
Gef. Cs 23,25.

Analyse des grünen neutralen Salzes:
0,1000 g Sbst.: 0,0507 g Cs_2SO_4
$C_{14}H_8O_2NCs$: Ber. Cs 37,5
Gef. Cs 37,25.

---

[1]) Vers. d. Ges. deutsch. Naturf. u. Ärzte 1906, II. Teil, 1. Hälfte, S. 146.

[2]) Inaug.-Diss., Würzburg 1901.

Sämtliche neutralen Alkalisalze werden bereits durch Wasser zersetzt. Ihre Alkohol- und Pyridinlösungen sind grün.

Aus der alkoholischen Lösung der sauren Alkalisalze fällt Silbernitrat das braune saure Silbersalz, aus den neutralen Alkalisalzen das graugrüne neutrale Silbersalz.

Analyse des neutralen Salzes:

0,1028 g Sbst.: 0,0336 g Ag

$C_{14}H_8O_2NAg$: Ber. Ag 32,75
Gef. Ag 32,70.

Beide Silbersalze geben grüne Pyridinlösungen.

Der Methyläther wurde aus dem neutralen Silbersalz durch Behandlung mit Jodmethyl auf die schon beschriebene Weise erhalten: er kristallisiert aus Ligroin in gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 72—73° und gibt ebenfalls nur gelbe Lösungen.

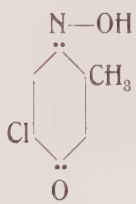
Analyse: 0,1545 g Sbst.: 8,6 ccm N (22°, 747,5 mm).

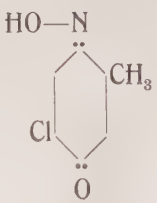
$C_{15}H_{11}O_2N$: Ber. N 5,9
Gef. N 6,2.

II., Para-Chinonoxime und ihre Derivate.

Stereoisomere Chlortoluchinonoxime.

Die beiden Isomeren, ein schwerer lösliches und ein leichter lösliches Oxim





wurden nach F. Kehrmann und M. Tichowsky[1]) dargestellt und in reinstem Zustande aus ihren in Acetonlösung durch Benzol gefällten Alkalisalzen erhalten und dann aus Alkohol oder Toluol umkristallisiert. Das schwerer lösliche Isomere vom Zersetzungspunkt 170° kristallisiert aus Alkohol in glänzenden braungelben Prismen, aus Toluol in kurzen gelblichen Nadeln; das leichter lösliche Isomere vom Zersetzungspunkt 165° hingegen kristallisiert aus Alkohol und aus Toluol in fast farblosen, konzentrisch gruppierten Nadeln. Die Lösungen beider Oxime sind gleich, wie durch optische Untersuchungen später gezeigt wird; ob der geringe Farbunterschied beider Oxime in festem Zustande auf Verschiedenheit der Kristallisation oder auf chemische Unterschiede zurückzuführen ist, muß dahingestellt bleiben.

Salze des schwerer löslichen Oxims.

Das Natriumsalz wird aus der alkoholischen Lösung nach Zusatz von Natriumäthylat durch Äther als hellgrüner Niederschlag gefällt.

Das Kaliumsalz wird analog dem Natriumsalz durch Kaliumäthylat in grünen Kriställchen erhalten.

Analyse: 0,1086 g Sbst.: 0,0451 g K_2SO_4

$C_7H_5O_2NClK$: Ber. K 18,62

Gef. K 18,60.

Aus der alkoholischen Lösung des Oxims erhält man durch Rubidiumhydrat ein grünes Rubidiumsalz, durch Cäsiumhydrat ein dunkelgrünes Cäsiumsalz und aus der alkoholischen Lösung der Alkalisalze durch Silbernitrat ein braunes Silbersalz.

Die Salze des leichter löslichen Oxims besitzen dieselben Farben wie die entsprechenden Salze

[1]) Ann. Chem. **303**, 14 (1898).

des schwerer löslichen Oxims, wie schon aus der Tabelle I ersichtlich ist.

Sie wurden vollkommen analog den Salzen des schwerer löslichen Oxims hergestellt.

Analyse des Kaliumsalzes:

0,1284 g Sbst.: 0,0533 g K_2SO_4

$C_7H_5O_2NClK$: Ber. K 18,62

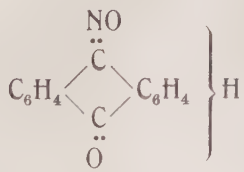
Gef. K 18,61.

Sämtliche Alkalisalze beider Oxime geben grüne Alkohol- und Pyridinlösungen, die Silbersalze grüne Pyridinlösungen.

Wie bereits von F. Kehrmann[1]) gezeigt und von mir bestätigt wurde, bleibt die Stereoisomerie der Oxime auch in den Äthern erhalten; denn die durch Verseifung der isomeren Äther erhaltenen Salze liefern bei ihrer Zersetzung die ursprünglichen stereoisomeren Oxime zurück.

Von den Methyl- und Acetyläthern beider Isomeren, die nach F. Kehrmann dargestellt wurden, erscheinen die Derivate des schwerer löslichen Oxims etwas dunkler als die des leichter löslichen; doch sind diese Unterschiede wohl durch die Verschiedenheit der Kristallform bedingt, denn die Strichfarbe beider ist gleich.

Anthrachinonoxim



[1]) Ann. Chem. **303**, 14 (1898).

wurde nach der Methode von J. Meisenheimer[1]) durch Kochen von Nitroanthracen mit Kaliummethylatlösung dargestellt.

Das Anthrachinonoxim ist farblos und bildet als sehr schwache Säure selbst in alkoholischer Lösung durch Fällen mit überschüssigen Alkali-Alkoholaten bezw. nach Zusatz von Äther nur saure Salze von folgender Farbe:

Saures	Natriumsalz	gelbbraun
„	Kaliumsalz	gelbbraun
„	Rubidiumsalz	gelbbraun
„	Cäsiumsalz	braungelb.

Die Salze werden durch Wasser und auch schon an der Luft sehr rasch zersetzt.

Analyse des sauren Kaliumsalzes:

0,1573 g Sbst.: 0,0279 g K_2SO_4.

$C_{14}H_9O_2N \cdot C_{14}H_8O_2NK$: Ber. K = 8,06
Gef. K = 7,95.

Ein Silbersalz existiert nicht.

B. Der optische Vergleich der freien Oxime mit ihren Äthern und Salzen

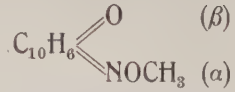
wurde durch Aufnahme der Absorptionsspektren mit einem Quarzspektrographen nach Hartley bezw. Baly und Desch vorgenommen; die Kurven sind in der ebenfalls bekannten Weise gezeichnet.

Begonnen werde mit denjenigen Verbindungen, bei denen die einfachsten Verhältnisse vorliegen.

[1]) Ann. Chem. **323**, 227 (1902).

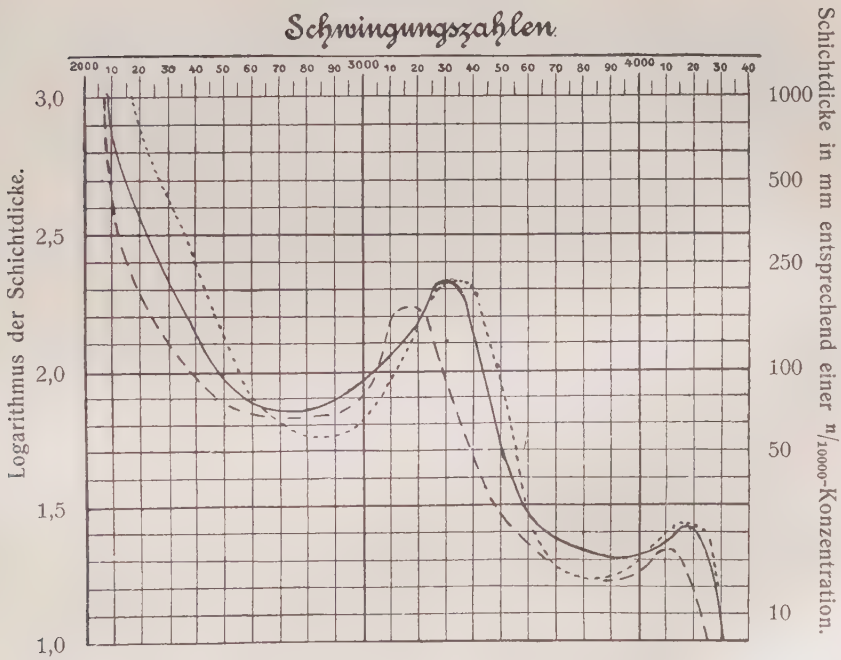
β-Naphtochinon-α-oxim, sein Methyläther und sein Kaliumsalz.

Diese drei Stoffe besitzen, wie Tafel I zeigt, optisch überaus ähnlich verlaufende Absorptionskurven; da der Oximtypus in dem Methyläther



fixiert ist, folgt aus der Ähnlichkeit aller drei Kurven, daß auch die Wasserstoffverbindung und die Alkalisalze

Tafel I.

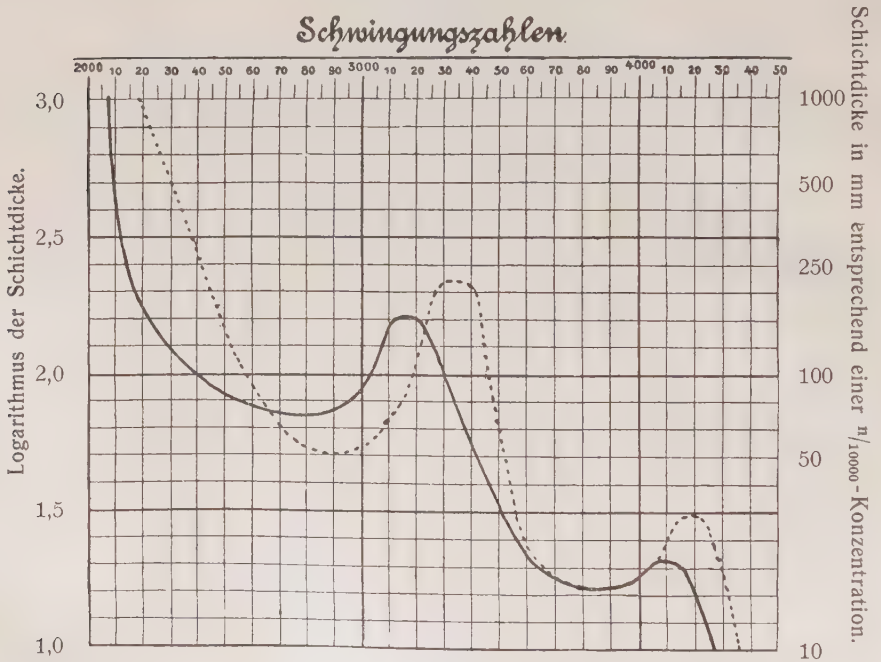


Volle Kurve: β-Naphtochinon-α-Oxim in Äthylalkohol (gelb).
Punktkurve: Methyläther in Äthylalkohol (gelb).
Strichkurve: Kaliumsalz in Methylalkohol (grün).

(natürlich nur unter den Versuchsbedingungen, also in alkoholischer Lösung) ganz überwiegend auch als Chinonoxim und als Chinonoximsalz, also nicht als Nitrosoverbindungen gelöst sind.

Dies ist für die Salze besonders bemerkenswert; denn obgleich das feste Kaliumsalz intensiv grün und auch die optisch untersuchte Methylalkohollösung grün und nicht gelb, wie die des Chinonoximmethyläthers erscheint, so ist trotz dieses anscheinend erheblichen und direkt wahrnehmbaren Farbunterschiedes doch der

Tafel II.



Volle Kurve: Kaliumsalz vom β-Naphtochinon-α-Oxim in Methylalkohol (grün).

Punktkurve: Kaliumsalz von β-Naphtochinon-β-Oxim in Methylalkohol (braun).

optische Unterschied des Salzes vom Oxim-Methyläther im gesamten Spektralgebiet so gering, daß wenigstens in Lösung nur geringe Mengen des grünen Nitrosonaphtolsalzes sein können.

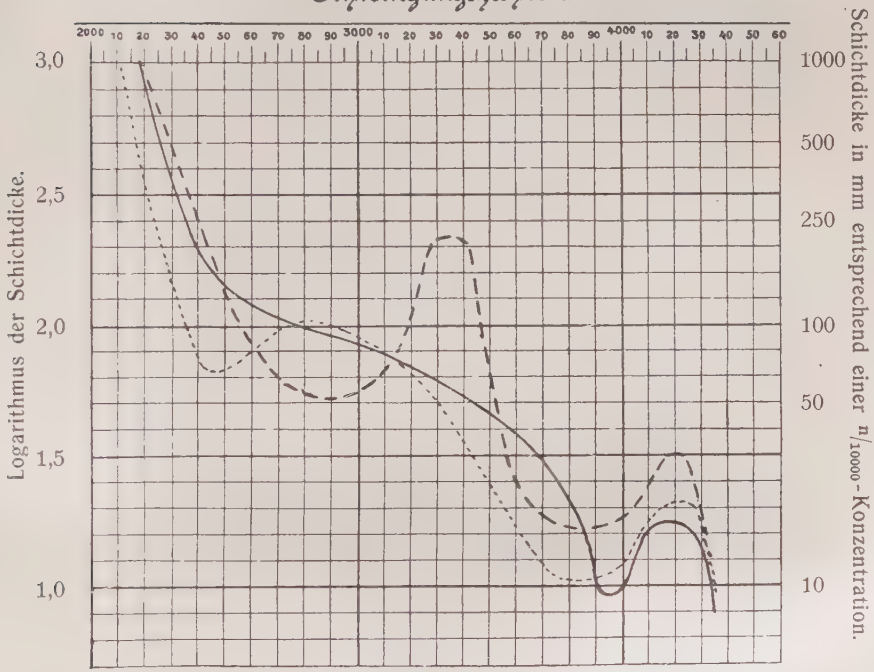
Analog zeigt Tafel II die optische Ähnlichkeit der isomeren

Kaliumsalze aus β-Naphtochinon-α-oxim und aus β-Naphtochinon-β-oxim

in sehr verdünnter methylalkoholischer Lösung, obgleich das erstere Salz nicht nur fest, sondern auch in konzen-

Tafel III.

Schwingungszahlen



Volle Kurve: β-Naphtochinon-β-oxim in Äthylalkohol (gelb).
Punktkurve: Methyläther in Äthylalkohol (gelb).
Strichkurve: Kaliumsalz in Methylalkohol (braun).

trierter methylalkoholischer Lösung grün und in der verdünnten Lösung noch grünstichig, und das letztere Salz auch in konzentrierter methylalkoholischer Lösung braun und in der verdünnten Lösung noch braunstichig erscheint. Nach den Absorptionskurven sind also in beiden Salzlösungen die Gleichgewichte sehr stark nach der Seite des Chinonoximsalzes verschoben, nur in der braunen Salzlösung nicht ganz so stark, wie in der grünen.

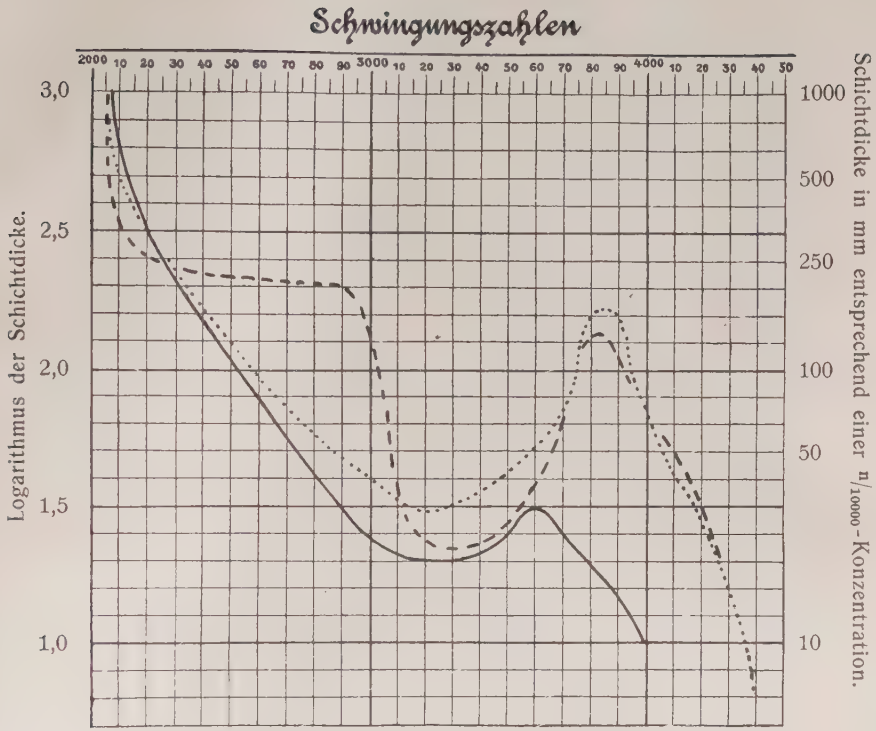
Auffallend ist dagegen nach Tafel III die erhebliche Verschiedenheit der Absorption bei den Lösungen von β-Naphtochinon-β-oxim (sogen. β-Nitroso-α-naphtol) und seinem Kaliumsalz. Auch der Methyläther weicht von dem freien Oxim nicht unerheblich ab.

3-Methoxy-1.2-Benzochinonoxim und sein Methyläther

zeigen nach Tafel IV auch gewisse, obgleich andere optische Unterschiede in alkoholischen Lösungen.

Wie bereits erwähnt, ist von diesem Oxim auch die isomere grüne Nitrosoform, der Nitrosoresorcinmonomethyläther bekannt. Ob aber letzterer selbst in indifferenten Lösungsmitteln wie Chloroform unverändert gelöst ist, und somit die Punktkurve tatsächlich den reinen Nitrosotypus darstellt, ist zum mindesten zweifelhaft; denn erstens ist der Unterschied der Punktkurve von der das freie Oxim darstellenden vollen Kurve für einen Strukturunterschied nicht sehr erheblich, und zweitens erscheint die Chloroformlösung für das Auge nicht rein grün, sondern, zumal in den untersuchten verdünnten Lösungen, nur grünstichig, sodaß in beiden Lösungen wohl bereits Gleichgewichte zwischen Nitroso- und Oximform anzunehmen sind.

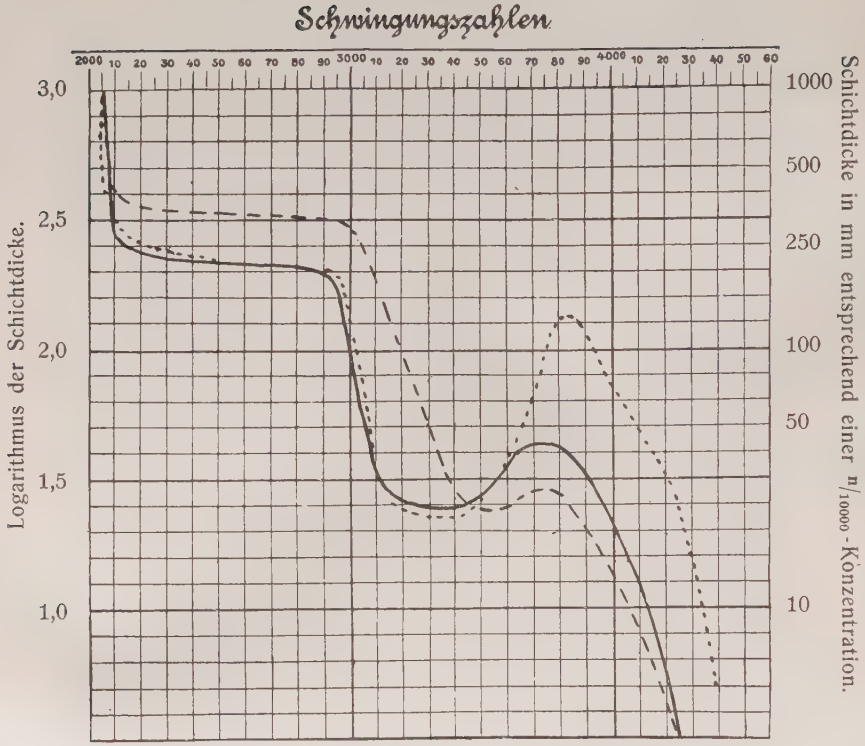
Tafel IV.



Volle Kurve: 3-Methoxy-1,2-Benzochinonoxim in Chloroform (grün).
Punktkurve: Dasselbe in Äthylalkohol (gelb).
Strichkurve: Methyläther in Äthylalkohol (gelb).

Endlich ist nach Tafel V das Lösungsmittel auch bei dem strukturell unveränderlichen Methyläther optisch von merklichem Einfluß, so daß man wohl die Bildung von Additionsprodukten zwischen gelöstem und lösendem Stoffe anzunehmen haben wird. Das Acetylderivat ist in demselben Medium (Chloroform) dem Methyläther ähnlich, absorbiert aber, wie auch in anderen Fällen, etwas weniger stark.

Tafel V.



Volle Kurve: Methyläther vom 3-Methoxy-1,2-Benzochinon in Chloroform (gelb).
Punktkurve: Methyläther in Äthylalkohol (gelb).
Strichkurve: Acetyläther in Chloroform (gelb).

Wie bereits erwähnt, sind im allgemeinen sowohl in den Lösungen der freien Oxime, als auch in denen der Salze, Gleichgewichte zwischen dem Oxim- und Nitrosotypus vorhanden; deshalb ist auch für diese Lösungen das Beersche Gesetz nicht gültig. Dies wurde hier wie in allen noch folgenden Fällen nachgewiesen durch Bestimmung der „Molekularextinktion“

$$M.\text{-}E. = \frac{E}{C} = \frac{\text{Extinktionskoeffizient}}{\text{Molekulare Konzentration}}$$

vermittels des Martens-Grünbaumschen Spektralphotometers. Als Lichtquelle diente eine Quecksilberbogenlampe. Der Extinktionskoeffizient wurde für die blaue Quecksilberlinie von der Wellenlänge $\lambda = 436\ \mu\mu$ bestimmt.

Die Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes zeigt sich beim β-Naphtochinon-α-oxim wie folgt:

Alkohollösungen im Blau; $\lambda = 436\ \mu\mu$ bei 20°.
0,001 n-Lösung und 0,42 cm Schichtdicke
M.-E. = 1165, 1220
0,0002 n-Lösung und 2 cm Schichtdicke M.-E. = 1633.
0,0001 n-Lösung und 4 cm Schichtdicke M.-E. = 1852.

Im Gegensatz hierzu stehen die Äther der Chinonoxime, welche als strukturell unveränderliche Repräsentanten des echten Oximtypus dem Beerschen Gesetze folgen. Dies ergibt sich aus nachstehenden Werten beim Methylester des β-Naphtochinon-α-oxims.

Alkohollösungen im Blau; $\lambda = 436\ \mu\mu$ bei 20°.
0,002 n-Lösung und 1 cm Schichtdicke M.-E. = 525.
0,0002 n-Lösung und 12 cm Schichtdicke M.-E. = 525.

Die Lösungen der Salze folgen dem Beerschen Gesetz nur bei Anwesenheit überschüssigen Alkalis, da sie in rein wässriger Lösung mit zunehmender Verdünnung merklich hydrolysiert werden. Während in alkoholischer Lösung der Überschuß an Alkali gering zu sein braucht (unter 5% des Gesamtalkalis), genügt bei wässrigen Lösungen ein solcher von einem Drittel Alkali noch nicht; erst bei etwa Zweidrittel Alkaliüberschuß ist die Hydrolyse vollkommen zurückgedrängt,

und das Gleichgewicht unabhängig von der Verdünnung stabilisiert, wie folgende M.-E.-Werte zeigen:

Rubidiumsalz des β-Naphtochinon-α-oxims in Wasser:

30 % Alkaliüberschuß im Blau; $\lambda = 436\ \mu\mu$ bei 20°.
0,002 n-Lösung und 0,1 cm Schichtdicke M.-E. = 4636.
0,0002 n-Lösung und 1 cm Schichtdicke M.-E. = 3440.

60 % Alkaliüberschuß im Blau; $\lambda = 436\ \mu\mu$ bei 20°.
0,002 n-Lösung und 0,1 cm Schichtdicke M.-E. = 4636; 4570.
0,0002 n-Lösung und 1 cm Schichtdicke M.-E. = 4636.

C., Optischer Vergleich der stereoisomeren Chlortoluchinonoxime und ihrer Salze.

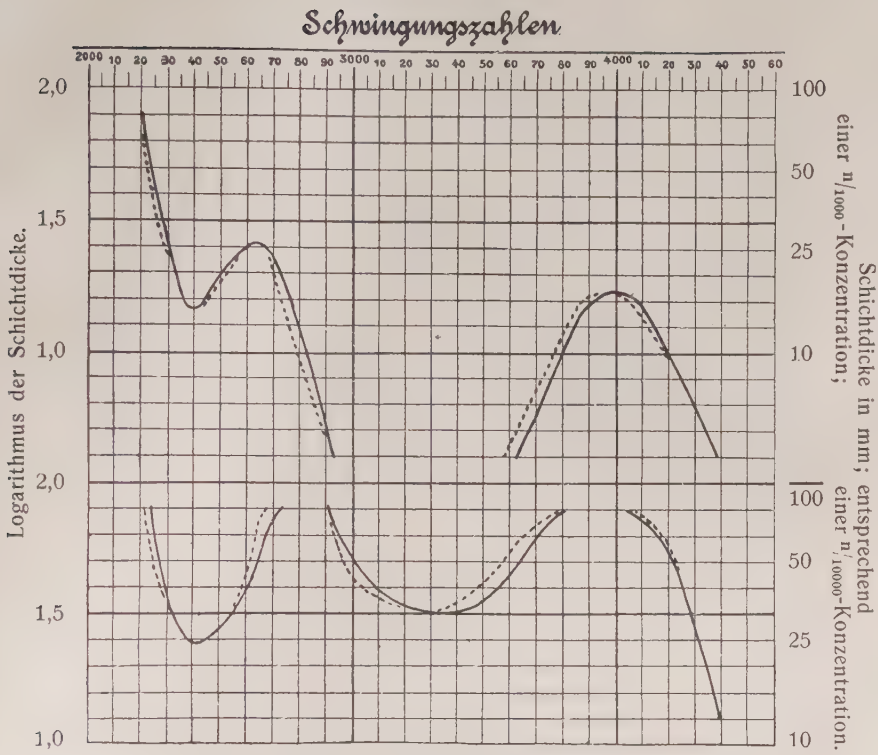
Nachweis ihrer optischen Identität.

Wie die Kurven auf Tafel VI zeigen, sind die beiden stereoisomeren Chlortoluchinonoxime in alkoholischer Lösung so gut wie identisch; die geringen Abweichungen der vollen Kurve und der Punktkurve liegen innerhalb der Fehlergrenze. Außerdem sieht man, daß die beiden Stereoisomeren dem Beerschen Gesetz nicht folgen; denn die Kurven der beiden Konzentrationen $^{n}/_{1000}$ und $^{n}/_{10000}$ schließen sich nicht hintereinander an. Daß diese Abweichungen vom Beerschen Gesetz sehr groß, aber dennoch für die beiden Isomeren stets gleich sind, zeigen noch deutlicher die Molekularextinktionen:

Alkohollösungen im Blau. $\lambda = 436\ \mu\mu$ bei 20°.

Konzentration	Schichtdicke	Schwerlösliches Oxim	Leichtlösliches Oxim
0,002	1 cm	M.-E. = 777	M.-E. = 754
0,0001	2 „	„ = 8816	„ = 8555

Tafel VI.



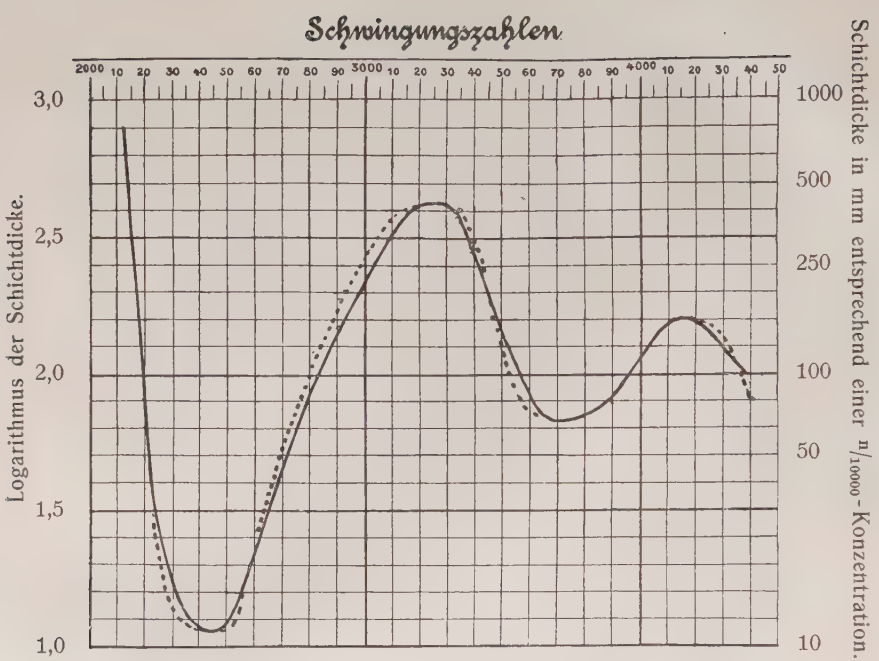
Volle Kurve: Leichter lösliches Chlortoluchinonoxim in Äthylalkohol (gelb).

Punktkurve: Schwerer lösliches Chlortoluchinonoxim in Äthylalkohol (gelb).

Der Grund für diese großen Abweichungen hat sich noch nicht ermitteln lassen, wird aber wohl in einer sehr starken Verschiebung des Gleichgewichts zwischen Nitroso- und Oximform durch die Verdünnung zu suchen sein.

Die optische Identität der stereoisomeren Salze bezw. Ionen in alkoholischer Lösung ist ersichtlich aus der

Tafel VII.



Volle Kurve: Kaliumsalz des leichter löslichen Chlortoluchinonoxims in Äthylalkohol (grün).
Punktkurve: Kaliumsalz des schwerer löslichen Chlortoluchinonoxims in Äthylalkohol (grün).

Übereinstimmung der beiden Kurven auf Tafel VII; auch hier liegen die geringen Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen.

Das Beersche Gesetz gilt bei diesen Lösungen ebenfalls nur bei Anwesenheit von überschüssigem Alkali. Außerdem wurde die optische Identität der stereoisomeren Salze nachgewiesen durch die Molekularrefraktionen der beiden stereoisomeren Cäsiumsalze in wässriger Lösung wie folgt.

Zunächst wurde die Dichte der Cäsiumsalzlösung mit dem Ostwaldschen Pyknometer bestimmt.

a)	b)
Cäsiumsalz des schwerer löslichen Oxims:	Cäsiumsalz des leichter löslichen Oxims:
0,2038 g Sbst. gelöst in 13,3673 g Wasser. $p = 1{,}5017\ \%$.	0,2023 g Sbst. gelöst in 13,2919 g Wasser. $p = 1{,}4992\ \%$.
Für Wasser $S_{20,0} = 0{,}99823$	Für Wasser $S_{20,0} = 0{,}99823$.
Für die Salzlösung $S_{20,0} = 1{,}00774$.	Für die Salzlösung $S_{20,0} = 1{,}00823$.

Sodann wurde der Brechungsindex mit dem Pulfrich'schen Totalrefraktometer für die Linien C und D, d. h. für Wasserstoff- und Natriumlicht gemessen.

Für Wasser:

$$C = 66^0\ 38'\ n_C^{20,0} = 1{,}33122$$
$$D = 67^0\ 31'\ n_D^{20,0} = 1{,}33305.$$

Für die Lösung der Cäsiumsalze.

a)	b)
Vom schwerer löslichen Oxim:	Vom leichter löslichen Oxim:
$C = 65^0\,54'\ n_C^{20,0} = 1{,}33476$	$C = 65^0\,53'\ n_C^{20,0} = 1{,}33484$
$D = 66^0\,43'\ n_D^{20,0} = 1{,}33680$	$D = 66^0\,41'\ n_D^{20,0} = 1{,}33696$.

Bezeichnen nun n_1 und d_1 den Brechungsindex und die Dichte der wässrigen Cäsiumsalzlösung, n_2 und d_2 die des Lösungsmittels, n und d den unbekannten Brechungsindex und die unbekannte Dichte des Cäsiumsalzes, so berechnet sich die spezifische Refraktion des Salzes nach der „n^2-Formel“ (Lorenz-Lorentzsche Formel) folgendermaßen:

$$\frac{n_1^2-1}{n_1^2+2}\cdot\frac{1}{d_1}=\frac{n_2^2-1}{n_2^2+2}\cdot\frac{1}{d_2}\cdot\frac{100-p}{100}+\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}\cdot\frac{p}{100}$$

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}=\text{spezifische Refraktion.}$$

a)	b)
Cäsiumsalz des schwerer löslichen Oxims:	Cäsiumsalz des leichter löslichen Oxims.
$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}=0{,}21975$	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}=0{,}22011$
Molekularrefraktion MR (für Natriumlicht) = **66,69.**	Molekularrefraktion MR (für Natriumlicht) = **66,80.**

Die Molekularrefraktionen sind demnach gleich.

Lebenslauf.

Ich, Rudolf Flade, evangelischer Konfession, bin am 25. März 1886 als Sohn des Kaufmanns Oskar Max Flade in Chemnitz geboren. Mit dem Reifezeugnis der Königlichen Gewerbe-Akademie zu Chemnitz bezog ich Michaelis 1905 die Universität Leipzig, woselbst ich im Wintersemester 1905/06 das Verbandsexamen bestand. Zur Zeit bin ich als Assistent am Landwirtschaftlichen Institut, Abteilung für spezielle Pflanzenbau- und Tierzuchtlehre, der Universität Leipzig tätig.